

[Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)
[First Hit](#)

[Generate Valuation](#)

L18: Entry 5 of 5

File: JPAB

Apr 15, 1985

PUB-NO: JP360065798A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 60065798 A

TITLE: GROWING OF GALLIUM NITRIDE SINGLE CRYSTAL

PUBN-DATE: April 15, 1985

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

HASHIMOTO, MASAFUMI

AKASAKI, ISAMU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

APPL-NO: JP58172486

APPL-DATE: September 19, 1983

US-CL-CURRENT: 148/DIG.65

INT-CL (IPC): C30B 29/38; C30B 25/02; C30B 29/40; H01L 21/205

ABSTRACT:

PURPOSE: To produce a uniform and thin GaN single crystal layer having excellent blue-light emitting characteristics, etc., at a low cost, by using an organic gallium compound, ammonia and N₂ carrier gas, and carrying out the vapor- phase deposition of a GaN single crystal on a heated single crystal substrate.

CONSTITUTION: A single crystal sapphire substrate 34 is placed on the susceptor 33 in the cylindrical quartz reaction tube 31. N₂ gas is introduced as a carrier gas into the reaction tube through the inlet 35 attached to the top of the reaction tube 31, and at the same time, the single crystal substrate 34 is heated with the high-frequency coil 32. Thereafter, an organic gallium compound (e.g. trimethyl gallium) is introduced through the inlet 36 together with N₂ carrier gas, and at the same time, NH₃ is introduced through the inlet 37 to effect the growth of an n type GaN single crystal on the sapphire single crystal 34. Then, diethyl zinc is introduced together with N₂ carrier gas through the inlet 38 to effect the growth of the Zn-doped i-type GaN single crystal on the n type GaN single crystal layer.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

[Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-65798

⑬ Int.Cl. ⁴	識別記号	序内整理番号	⑭ 公開 昭和60年(1985)4月15日
C 30 B 29/38		6542-4G	
25/02		6542-4G	
// C 30 B 29/40		6542-4G	
H 01 L 21/205		7739-5F	審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 窒化ガリウム単結晶の成長方法

⑯ 特願 昭58-172486

⑰ 出願 昭58(1983)9月19日

⑮ 発明者 桶本 雅文 名古屋市緑区鳴海町字乙子山84番地の1 豊田中研鳴海社
宅内

⑮ 発明者 赤崎 勇 名古屋市天白区天白町大字平針字黒石2845の256番地

⑯ 出願人 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

⑮ 代理人 弁理士 尊 優美 外1名

明細書

1. 発明の名称

窒化ガリウム単結晶の成長方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 有機ガリウム化合物、アンモニアおよび実質的に N₂ ガスから成るキャリアガスを用いて、加熱した単結晶基板上に GaN 単結晶を気相成長させることを特徴とする、窒化ガリウム単結晶の成長方法。
- (2) 得られる GaN 単結晶が n 形 GaN 単結晶である特許請求の範囲第 1 項記載の方法。
- (3) 有機ガリウム化合物、アンモニアおよび N₂ ガスに亜鉛供給源を添加して、亜鉛ドープ n 形の GaN 単結晶を気相成長させることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載の方法。
- (4) 有機ガリウム化合物、アンモニアおよび N₂ ガスを用いて n 形の第 1 GaN 単結晶層を気相成長させ、次いで該有機ガリウム化合物、アンモニアおよび N₂ ガスに亜鉛供給源を添加して該第 1 GaN 単結晶層上に亜鉛ドープ n 形の

第 2 GaN 単結晶層を気相成長させることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

- (5) 有機ガリウム化合物がトリ低級アルキルガリウムである特許請求の範囲第 1 ないし第 4 項のいずれか 1 項記載の方法。
- (6) 亜鉛供給源がジ低級アルキル亜鉛である特許請求の範囲第 4 又は第 5 項記載の方法。
- (7) 単結晶基板がサファイア単結晶から成る特許請求の範囲第 1 ないし第 6 項のいずれか 1 項記載の方法。
- (8) トリメチルガリウム、アンモニアおよび N₂ キャリアガスを用いて 900 °C ~ 1100 °C に加熱したサファイア単結晶基板上に n 形 GaN 単結晶の気相成長を行って膜厚 1.0 μm 以下の第 1 GaN 単結晶層を得、次にトリメチルガリウム、アンモニア、N₂ ガスおよびジエチル亜鉛を用いて上記温度範囲に維持した第 1 GaN 単結晶層上に亜鉛ドープ n 形 GaN 単結晶を気相成長させて膜厚 0.3 ~ 2 μm の第 2 GaN 単結晶層を得ることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載

の方法。

1 発明の詳細な説明

本発明は窒化ガリウム (GaN) 単結晶の成長方法に関するものである。

窒化ガリウムはバンドギャップが3.4 eVと広く、青色発光素子用材料として期待されている化合物半導体であるが、従来の単結晶成長法では良い均質且つ大面積の結晶が得にくかった。従来の方法では、一般に GaNを Ga-HCl-NH₃-N₂系のヘライド気相成長法によりサファイア基板上にヘテロエピタキシャル成長させている。具体的には、第1図に示すような成長装置によりGaN単結晶を成長させている。即ち、電気炉11内に反応管12を設け、N₂ガス中で約1000°Cに加熱したガリウム (Ga) 13上にHClを流してGaを塩化物の形で送り、導入管14から吹出したNH₃と化合させて約960°Cの基板15上にGaN単結晶を成長させる。

特に発光素子に使用するためのGaN結晶は、第2図に示すように、サファイア基板21上に

ロ形GaN結晶22を成長させ、次にZn蒸気を用いてZnをドープした高抵抗I形GaN結晶23を成長させている。このI形層23は1 μm以下と薄くしないと動作電圧が上昇し問題となるため膜厚制御が重要となる。

しかし、上記ヘライド成長法は以下のようないくつかの問題点を有する。

① NH₃の吹出口付近でしか良質のGaN結晶が成長せず、成長領域が狭いため、結晶の均一性および量産性が悪い。

② GaN層を数μmと薄くすると、基板上に局所的な核成長しか起らず、アイランド状になる。従って10 μm以下の均一な膜厚の結晶成長は難かしい。膜厚が厚くなると、サファイア基板とGaNの熱膨張係数との差から、結晶にクラックが入り易くなり、素子化の歩留りが悪化する。

③ 上記のアイランド成長の欠点を補うために成長速度を速くすると、I形GaN層の膜厚制御が困難となる。従って従来法で作製した

結晶を使用して発光素子をつくると、動作電圧がI形層の厚みによりきまるため、動作電圧のばらつきが大きく、発光素子の歩留りが悪い。

以上の問題を解決する方法として、トリメチルガリウム (TMG) とNH₃とを用い、H₂ガスをキャリアガスとしてサファイア基板上にGaN単結晶を成長させる有機金属気相成長法が提案された。

しかしながら、従来の上記有機金属気相成長法では、ヘライド気相成長法と同様、GaN層が数μmと薄い場合、アイランド状成長が起きて均一な薄膜を作製できない。層厚を厚くすると結晶にクラックが入り易くなる。

従って、本発明の目的は、均一な薄いGaN単結晶層が得られる結晶成長法を提供することにある。

本発明の別の目的は、青色発光特性の良いGaN単結晶の量産可能且つ経済的な成長方法を提供することにある。

本発明者等は、GaN単結晶の有機金属気相成長法において、キャリアガスとして不活性ガスであるN₂ガスを用いた場合、均一な10 μm以下の薄膜状のGaN単結晶を作製し得ること、およびかかる方法で得られたI形GaN単結晶が若しい青色発光特性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

従来のGaN結晶の有機金属気相成長法においては、H₂ガスのような還元性ガス雰囲気中でないと品質の良いGaN単結晶を成長させ得ないと思考されていた。従って、N₂ガス雰囲気中で均一なGaN単結晶が成長することは予想外である。

本発明による窒化ガリウム (GaN) 単結晶の成長方法は、有機ガリウム化合物、アンモニアおよび実質的にN₂ガスから成るキャリアガスを用いて、加熱した単結晶基板上にGaN単結晶を気相成長させることを特徴とする。

有機ガリウム化合物、アンモニアおよびN₂キャリアガスのみを用いる場合、ロ形GaN単結晶が得られる。一方これらの原料に更に亜鉛のよ

特開昭60- 65798(3)

うな p 形不純物を供給する原料、例えば有機亜鉛化合物、を添加すると、 i 形 GaN 単結晶が得られる。

発光素子に使用するための GaN 単結晶は、通常約 1.0 μm 以下の n 形 GaN 単結晶層上に、通常約 0.5~2 μm の亜鉛ドープ i 形 GaN 単結晶層を形成させることにより得られる。

n 形 GaN 単結晶および i 形 GaN 単結晶の成長工程における成長条件（例えば原料、単結晶基板等）は、キャリアガスとして N_2 ガスを用いる以外は従来の H_2 キャリアガスを用いる GaN 単結晶の有機金属気相成長法における条件を用いることができるが、例えば次の通りである。

上記有機ガリウム化合物は、アンモニアと反応して GaN を生成するものであれば使用し得るが、通常トリメチルガリウム (TMG) 、トリエチルガリウム等の低級トリアルキルガリウムが使用され、これらの中で好ましいのはトリメチルガリウムである。該化合物はガスの形体で N_2 キャリアガスにより反応系に送られる。

上記有機ガリウム化合物とアンモニアの供給割合は、該ガリウム化合物 1 モル当り NH_3 が通常 $0.1 \sim 1 \times 10^4$ L、好ましくは $0.2 \sim 0.4 \times 10^4$ L である。

キャリアガスは N_2 ガスのみから成るのが好ましいが、不純物量、例えば 1.0 (体積) % 以下の量でアルゴンのような不活性ガスを含んでもよい。 N_2 ガスは通常、アンモニアの 10 倍量 (又は有機ガリウム化合物 1 モル当り 2×10^4 L の量) で系に導入する。

GaN 単結晶層を形成させるための単結晶基板としては、サファイヤ、スピネルのようなアルミナを含む単結晶およびシリコンカーバイド単結晶等が使用し得るが、通常はサファイヤ単結晶が用いられる。該基板は通常 850~1200°C、特に有機ガリウム化合物がトリメチルガリウムの場合には 900~1100°C、好ましくは 940~1050°C で IC 加熱する。この加熱は高周波加熱器等により局所的に、即ち、該基板のみ加熱するのが好ましい。

このようにして形成された n 形 GaN 単結晶層

上に Zn ドープ i 形 GaN 単結晶層を形成して発光素子を得る場合、 n 形 GaN 層は通常膜厚 1.0 μm 以下、好ましくは 4~8 μm として、上記有機ガリウム化合物およびアンモニアの原料のほかに更に亜鉛供給源を反応系中に導入する。キャリアガスは n 形 GaN 層形成時と同様、 N_2 ガスのみから成るのが好ましいが、不活性ガス（例えばアルゴンガス）を含んでもよい。

ドーピング材として使用される亜鉛供給源としては、有機亜鉛化合物、例えばジエチル亜鉛 (DEZ) 、ジメチル亜鉛のような低級ジアルキル亜鉛；および亜鉛蒸気等を使用し得るが、これらの中で好ましいのは低級ジアルキル亜鉛、特にジエチル亜鉛である。該化合物もまた通常ガスの形体で反応系に送られる。該亜鉛供給源と前記有機ガリウム化合物との供給割合は、 Zn:Ga (モル比) が $10^{-3} : 1 \sim 1 : 1$ 、好ましくは $5 \times 10^{-2} : 1 \sim 5 \times 10^{-1} : 1$ となるような割合である。

GaN 結晶の成長速度は原料、特に有機ガリウム化合物および割合によっては亜鉛供給源の供

給量を変えることにより制御できる。結晶膜厚を所望の厚さに正確に制御するためには、該結晶の成長速度は比較的遅い方が好ましく、通常約 $2 \sim 10 \mu\text{m}/\text{時}$ 、特に約 $2 \sim 4 \mu\text{m}/\text{時}$ の成長速度となるよう原料供給量を調節する。

Zn ドープ i 形 GaN 単結晶は、発光素子として使用する場合、 n 形 GaN 単結晶層上に通常 $0.3 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは約 $1 \mu\text{m}$ の膜厚となるまで気相成長させる。

このようにして得られた n 形 GaN 層と i 形 GaN 層から成る単結晶層は均質であり、青色発光特性が優れている。

次に、本発明の単結晶成長方法を、図面および実施例をもって更に詳しく説明する。

実施例

第 3 図に示す円筒形状の石英反応管 3-1 (径 6.0 φ ; 長さ 400 mm) 内のグラファイト製セラブタ 3-3 上に、洗浄したサファイヤ単結晶基板 3-4 (C 面) ($20 \times 20 \times 0.2 \text{ mm}$) を置く。キャリアガスとして N_2 ガスを反応管 3-1 の上部に設けら

れた導入口35より17cc/分の割合で導入する。基板34を、反応管31の外周にサセプタ33の位置に合わせて設けられた高周波コイル32により940~1050°Cに加熱する。次にトリメチルガリウム(TMG)を導入口36より、20cc/分の流速のN₂ガスを用いて4×10⁻⁶モル/分の割合で反応管内に導入し、同時にNH₃を導入口37より150cc/分の割合で導入する。本条件にてドープされないn形GaN単結晶が約3~4μm/時の割合でサファイヤ单結晶のC面上に層状に成長する。

n-GaNが膜厚約5μmになった時、導入口38より更にジエチル亜鉛(DEZ)を約1×10⁻⁶モル/分の割合で、150cc/分にて導入するN₂ガスにより反応管内に導入して、Znドープn形GaN単結晶をn-GaN層上に約1μmの膜厚となるまで成長させる。次にTMGおよびDEZの導入を停止し、加熱を止める。基板34が500~600°Cになった時、NH₃の導入を停止し、室温程度に冷却した後GaN結晶を成長させた基板34を反応管31から取り出す。

このようにして得られたGaN結晶層は均一性が良かった。該結晶層の発光特性を第4図に曲線Aで示す。このGaN結晶層は約450nmの波長にて青色発光峰が見られた。なお、図に示すように、発光波長は920~930nmと範囲が広い。

比較例

キャリアガスとしてN₂ガスの代りにH₂ガスを使用する以外は上記実施例と同様の条件にてn-GaNおよびi-GaNの単結晶層から成るGaN結晶層をサファイヤ单結晶基板上に成長させた。その発光特性を第4図中に曲線Bで示す。

本発明の方法によると、従来のハライド気相成長法又はH₂ガスをキャリアガスとする有機金属気相成長法と比して均一で品質が良くしかも数μm程度の薄いn-GaN単結晶層を作製できる。かかる均一なn-GaN単結晶薄膜は、その上にp形不純物をドーピングしたi-GaN結晶層を成長させて発光素子を得る基材として極めて有用である。特に、p形不純物として亜鉛を用いたn-GaN-i-GaNから成る単結晶層は、第4図からわかるように、青色発光特性が優れている。か

かる改良がなされた原因是現在十分解明されていない。

更に、本発明の方法は有機金属気相成長法であるため、他のSi, GaAs等の半導体と同様、量産性が良い。また本発明によると、結晶成長速度を有機金属化合物の供給速度によって制御できるため、ハライド気相成長法では実現できなかつた均一で10μm以下の薄いn-GaNおよび1μm程度のi-GaNの膜を、膜厚精度良く作製できる。従って、本発明方法によるGaN結晶発光素子は動作電圧が均一である。また本発明方法によれば、n-GaNおよびi-GaNから成るGaN結晶層の層全体を薄くすることができるので、従来のクラックによる発光素子の不良も阻止し得る。

更にまた、本発明によると、発光素子が低コストで量産できる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、従来のハライド気相成長法によるGaN結晶成長に使用する装置の縦断面模式図、

第2図は、発光素子用GaN結晶の縦断面図、第3図は、本発明によるGaN結晶成長用装置の縦断面模式図、そして

第4図は、実施例および比較例で得られたGaN結晶発光素子の発光特性を示すグラフである。

図中、

1 2 … 反応炉、 1 3 … ガリウム、 1 5 … 基板、
2 1 および 3 4 … サファイヤ单結晶基板、 2 2 … n形GaN単結晶、 2 3 … i形GaN単結晶、
3 1 … 石英反応管、 3 2 … 高周波コイル、 3 5 … N₂導入口、 3 6 … (TMG+N₂)導入口、 3 7 … NH₃導入口、 3 8 … DEZ導入口、 3 9 … 排気口

特許出願人 (360) 株式会社森田中央研究所

代理人 (弁理士) 勉 優
(ほか1名)



図 3

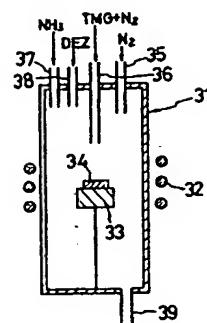


図 1

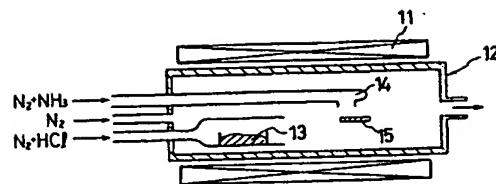


図 2

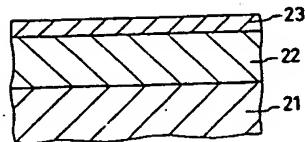


図 4

